

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND XXXI.

LXXV. *Ueber einige Producte der Steinkohlen-*
*destillation;**von F. F. Runge.*

Erste Fortsetzung.

Kyanol.

Die Scheidung des Kyanols aus dem Steinkohlenöl und seine Trennung vom Leukol durch Sättigen mit Kleesäure, oft wiederholtes Krystallisiren und Wiederauflösen ist bereits in diesem Bande der Annalen, S. 71, angegeben.

Um das Kyanol aus dem krystallisirten, kleesauern Salze darzustellen, wird seine wässrige Auflösung mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron im Ueberschuß versetzt und destillirt. Das farblose wässrige Destillat enthält das Kyanol. Es wird daraus durch Schütteln mit 2 bis 3 Volumen Aether geschieden. Der Aether entzieht dem Wasser das Kyanol, welches, nach freiwilliger Verdunstung des ersteren, als farblose ölartige Flüssigkeit zurückbleibt.

Das Kyanol hat einen schwachen, eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Es ist flüchtig und verdunstet bald an freier Luft. Sein Dunst ist ohne nachtheilige Wirkung für Kopf und Lungen. — In wässriger Auflösung tödtet es aber Blutegel, unter Erscheinungen, die auf eine eigenthümliche Wirkung schließen lassen. Der Egel dehnt sich anfangs unter nur schwachen Bewegungen zu einem langen Faden aus, ohne sich mit dem Schwanz am Glase anzuhalten, und wälzt sich herum, dann dreht er sich spiralförmig zusammen und stirbt endlich unter immer schwächer werdenden Bewegungen. Das Leukol wirkt ganz entgegengesetzt, indem dieß den Blutegel unter den allerheftigsten Zuckungen tödtet.

Abgeschnittene Pflanzen vegetiren kümmerlich in wässrigem Kyanol und sterben in einigen Tagen. Stellt man die Versuche in Vergleich mit reinem Wasser in engbalgigen Flaschen an, so bemerkt man, daß das reine Wasser sich schnell vermindert, indem es von den Pflanzenzweigen aufgesogen wird, das kyanolhaltige Wasser dagegen nicht oder doch ungleich langsamer.

Gegen Curcuma und Lackmus zeigt das Kyanol weder basische noch saure Reaction, auch dann nicht, wenn sie mit seiner wässrigen Auflösung in Berührung kommen.

Durch Salpetersäure wird das Kyanol zerstört. Dampft man viel Salpetersäure über wenig Kyanol bei 100° C. ab, so bleibt eine braunschwarz gefärbte Masse, die mit Kalkwasser keine blaue Auflösung giebt.

Durch Chlorkalk wird das Kyanol in eine Säure verwandelt, die mit Basen blaue Verbindungen bildet. Bringt man Kyanol mit 10 Mal so viel milchiger Chlorkalkauflösung (1 Chlorkalk auf 20 Wasser) zusammen, so entsteht ein höchst intensiv gefärbtes *prächtiges Veilchenblau*, das bei Zusatz von Säure in's Hochrothe übergeht. Kalk stellt die blaue Farbe wieder her. Dies geschieht aber nur dann, wenn beim Zusatz der Säure kein unzersetzter Chlorkalk mehr vorhanden war; im entgegengesetzten Fall verwandelt sich das Kyanol durch's freie Chlor in einen braunen Stoff.

Schwefelsäure, kalt, reagirt nicht farbig mit Kyanol. Werden beide bis zu 100° C. erwärmt, so tritt eine schwache Bräunung ein.

Da die Alkalien das Kyanol aus seinen Verbindungen mit Säuren austreiben, so sind sie ohne zersetzende Wirkung auf dasselbe.

Das Kyanol enthält Stickstoff und giebt bei seiner Zersetzung Ammoniak, wie unten, S. 517, beim schwefelsauren Kyanol angegeben ist.

Im Wasser ist das Kyanol leicht löslich. Eben so in Alkohol und Aether. Letzterer entzieht, wie bereits S. 513 angegeben, der wässrigen Auflösung das Kyanol.

Sowohl die wässrige als die ätherische Auflösung dunstet Kyanol aus. Taucht man in die Luft einer Flasche, welche wässriges Kyanol enthält, nur kurze Zeit einen salzsauren Fichtenholzspan, so färbt sich dieser dunkelgelb. Dasselbe geschieht, wenn man einen solchen Span über eine Schale legt, worin die ätherische Kyanolauflösung freiwillig verdunstet.

Wenn man Kyanoldunst mit dem der Salzsäure zusammenbringt, so erzeugen sich *keine* weisse Nebel.

Stellt man zwei Gefässe unter einer Glocke neben einander, von denen das eine wässriges Kyanol, das andere verdünnte Salzsäure enthält, so zieht, innerhalb 12 Stunden, die Salzsäure Kyanol an und färbt nun Fichtenholz gelb.

Die wässrige Auflösung des Kyanols färbt das Fichtenholz nur schwach gelb; eine ätherische ertheilt ihm gar keine Farbe, die aber sogleich sehr stark erscheint, wenn man Salzsäure hinzubringt.

Die Metallsalze zersetzt das Kyanol nur unvollkommen. In den Auflösungen des neutralen und basisch essigsauren Bleioxyds bewirkt es Trübungen und weisse Niederschläge.

Salpetersaure Silberauflösung wird durch wässriges Kyanol nicht verändert. Erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag.

Bringt man auf eine, mit salzsaurer Goldoxydauflösung bestrichene, durch Wasserdampf von ungefähr 100° C. geheizte Porcellanplatte einen Tropfen wässriges Kyanol, so entsteht sogleich ein purpurfarbener Fleck, der schnell blaue Ränder bekommt und beim Eintrocknen sich blaugrau färbt. Dieser Fleck zeigt *keinen* Metallgoldglanz.

Erwärmt man salzsaure Goldauflösung mit einem Ueberschuss an wässrigem Kyanol, so bildet sich eine purpurrothe Flüssigkeit, die durch Alkalien *nicht* gebläut wird, also verschieden ist von dem Stoff, der sich durch Chlorkalkeinwirkung bildet.

Die Säuren sättigt das Kyanol vollkommen, und bildet damit farblose, meistens schön krystallisirende Salze. Das essigsaure Kyanol krystallisirt nicht und ist mit Wasser sehr leicht destillirbar. Das salzsaure Kyanol fängt schon bei 100° C. an sich zu verflüchtigen, und das klessaure Salz entläßt, etwas über 100° C. erwärmt, Kyanol, und verwandelt sich in ein saures Salz. — Reine und kohlen saure Alkalien scheiden aus den Kyanolsalzen das Kyanol ab. Im letzteren Fall ist jedoch das Kyanol nicht kohlen sauer, indem das wäßrige Destillat von essigsaurem Kyanol und kohlen saurem Natron das Kalkwasser nicht trübt.

Die Kyanolsalze werden leicht daran erkannt, daß sie in wäßriger Auflösung das *Fichtenholz dunkelgelb* färben. Diese Färbung ist verschieden stark nach der Verschiedenheit der Säure. Essigsaures Kyanol färbt am schwächsten, salz- und salpetersaures am stärksten. Wärme vermehrt die Färbung der letzteren.

Wenn eine Chlorkalkauflösung viel überschüssigen Kalk enthält, so färbt sie die Kyanolsalze *veilchenblau*. Ist dieß nicht der Fall, so tritt nur eine gelbe Färbung ein. — Um ein mit den stärkeren Säuren gesättigtes Kyanol schnell vom reinen Kyanol zu unterscheiden, so bestreicht man eine durch Dampf erwärmte Porcellanplatte mit basischer Chlorkalkauflösung, und bringt, wenn dieselbe eingetrocknet ist, einen Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit darauf. Das reine Kyanol erzeugt einen himmelblauen Fleck, der stellenweis rosenroth ist, die Kyanolsalze dagegen bewirken bloß eine Gelbung.

Schwefelsaures Kyanol.

Man mischt verdünnte Schwefelsäure und wäßriges Kyanol, doch so, daß letzteres im Ueberschuß ist, und dampft ab. Bildet eine an der Luft trocken bleibende weiße Krystallmasse. Verändert bei 100° C. die Farbe nicht.

In einer Glasröhre erhitzt, verkohlt sich das schwefelsaure Kyanol schnell unter Entwicklung von schwefliger Säure und Wasser. Kalkhydrat entbindet aus diesem Destillat Ammoniak.

Die wässrige Auflösung dieses Salzes färbt Fichtenholz dunkelgelb, basische Chlorkalkauflösung veilchenblau und röthet Lackmus.

Trotz dieser Röthung ist das schwefelsaure Kyanol ein neutrales Salz, das keine freie Schwefelsäure enthält, wie ich folgendermassen beweise.

Die Schwefelsäure zersetzt den Zucker bei 100° C., unter eigenthümlichen Farbenerscheinungen, je nach der damit in Berührung gebrachten Menge. Bestreicht man eine Porcellanplatte mit einer Auflösung von 1 Zucker in 30 Wasser, und erhitzt sie, wie bereits oben angegeben, mittelst Wasserdampf, so bringt ein Tröpfchen einer Flüssigkeit, welche auf 300 Wasser 1 Schwefelsäure enthält, einen *dunkelschwarzen Fleck* hervor. Bei einem gröfseren Wassergehalt ändert sich die Farbe, und geht z. B. in ein *dunkles Grün* über, wenn man von einer Flüssigkeit, welche in 8000 Wasser nur 1 Schwefelsäure enthält, einen Tropfen auf die heifse gezuckerte Fläche bringt.

Diefs Verhalten der Schwefelsäure zum Zucker ist hier zur Prüfung des schwefelsauren Kyanols benutzt. Ein Tropfen seiner Auflösung bringt aber weder einen schwarzen noch einen grünen Fleck auf der heifsen Zuckerfläche hervor, sondern nur einen schwach braun gefärbten. Mischt man jedoch absichtlich Schwefelsäure hinzu, so treten die oben genannten Reactionen ein. Hieraus schliesse ich, dafs das Kyanol die Schwefelsäure vollkommen neutralisire ¹⁾).

- 1) Die eben erwähnten Veränderungen des Zuckers in Berührung mit freier Schwefelsäure, unter dem Einfluss von 100° C., sind auch noch anderweitig zu benutzen; besonders da es uns an einem Reagens für *freie* Schwefelsäure bisher noch gefehlt hatte.

Salpetersaures Kyanol.

Man versetzt Salpetersäure mit wässrigem Kyanol im Ueberschufs und dampft zur Krystallisation ab. Um sicher

Der Zucker ist ein solches, und übertrifft rücksichtlich der Empfindlichkeit bei weitem den Baryt. So ist es z. B. unmöglich die Reaction deutlich wahrzunehmen, die ein Barytsalz in einem Tröpfchen, welches etwa $\frac{1}{10}$ Gran wiegt und nur $\frac{1}{80000}$ Schwefelsäure enthält, hervorbringt. Bei Anwendung des Zuckers und der Siedhitze ist dies noch möglich. Mischt man 1 Gran Schwefelsäure mit 8000 Gran Wasser, so bringt 1 Gran von dieser Flüssigkeit auf der heißen Zuckerfläche, wie bereits oben angegeben, noch einen dunkelgrünen Fleck hervor, der sich bequem in 10 und mehr Theile theilen lässt, was demnach $\frac{1}{80000}$ und noch weniger Schwefelsäure anzeigt.

Ein mit Schwefelsäure verfälschter Essig kann mit größter Sicherheit auf obige Weise geprüft werden.

Bei Kalk- und Bleiverbindungen, welche organische Säuren enthalten und durch Schwefelsäure zersetzt werden sollen, hält es oft sehr schwer den Punkt zu treffen, wo man mit dem Zusetzen der Schwefelsäure einhalten muß. Mittelst des Zuckers ist dies leicht zu ermitteln. Meistens wird jedoch auch die organische Säure durch die Schwefelsäure bei 100° C. verkohlt, wie z. B. die Weinsäure, und dann bedarf es des Zuckers nicht.

Da die Phosphorsäure den Zucker nicht zersetzt, so kann man bei Zerlegung der Beiniasche mittelst Schwefelsäure gleichfalls den Zucker anwenden, um zu erfahren, ob sie vollständig geschehen oder ob ein Ueberschufs an Schwefelsäure vorhanden sey.

Schwefelsaure Metallsalze röthen Lackmus. Auch dies ist nicht immer ein Beweis gegen ihre Neutralität. Denn schwefelsaures Zinkoxyd z. B. verändert die heiße Zuckerfläche nicht.

Umgekehrt ist nun auch die Schwefelsäure ein Reagens auf Zucker. Es wird zu diesem Behufe die Porcellanplatte mit saurem schwefelsauren Kali bestrichen und ebenfalls durch Wasserdampf geheizt. Da jedoch eine Menge anderer Stoffe gleichfalls durch Schwefelsäure verkohlt oder geschwärzt werden, so findet dies nur eine untergeordnete Anwendung.

Bemerkenswerth ist es, daß eine, mit Stärkekleister bestrichene Porcellanfläche die Zuckerfläche nicht ersetzen kann, indem sie nur höchst unmerkliche Veränderungen durch geringe Mengen Schwefelsäure erleidet. Ein Verhalten, das als ein chemischer Unterschied zwischen Zucker und Stärke gelten kann.

zu seyn, daß keine Salpetersäure vorwalte, erhitzt man einige Tropfen der Mischung in einem Reactionsglase und bringt in den Dampfraum einen salzsauren Fichtenholzspan. So lange dieser sich noch nicht gelb färbt, muß man mit dem Zusetzen des Kyanols fortfahren.

Das salpetersaure Kyanol krystallisirt in farblosen Nadeln, die in feuchter Luft nicht zerfließen. In einer Glasröhre erhitzt, verwandelt es sich unter schwacher Verpuffung schnell in eine schwarze kohlige Masse.

Das salpetersaure Kyanol löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol und Wasser auf. Beim Verdunsten der alkoholischen Auflösung bleibt das Salz röthlichbraun gefärbt zurück, eine Färbung, die sich erst beim Wiederauflösen in Wasser verliert.

Fichtenholzspäne erhalten in der Auflösung des salpetersauren Kyanols eine prächtig goldgelbe Färbung, die bei 100° C. sich nicht bräunt, dagegen an Schönheit zunimmt. Basische Chlorkalkauflösung erzeugt mit diesem Salze ein schönes Violett. Lackmus wird stark geröthet.

Diese Röthung ist aber wie beim schwefelsauren Salz kein Beweis für das Vorhandenseyn freier Säure. Die Verbindung muß vielmehr als neutral betrachtet werden, was sich auf folgende Weise darthun läßt.

Die concentrirte Salpetersäure färbt bekanntlich Federn gelb. Verdünnte thut dies auch, wenn man eine Hitze von 100° C. anwendet. Bringt man z. B. auf eine durch Dampf gebeizte Porcellanplatte einen Tropfen einer höchst verdünnten Salpetersäure und wirft einige Federkielspänchen hinein, so färben sich diese, sobald die Verdunstung geschehen, sehr deutlich gelb. Beim Vorhandenseyn von sehr wenig Säure, zeigt sich die Gelbung bloß *an den Enden* der Spänchen; bei mehr Säure werden sie auf ihrer ganzen Oberfläche gelb.

Eine Gummifläche wirkt gleichfalls ganz anders als Zucker. Ein Tropfen, welcher $\frac{1}{500}$ Schwefelsäure enthält, färbt sie nicht schwarz, sondern nur schmutziggelb.

Prüft man nun auf gleiche Weise eine salpetersaure Kyanolaufösung, indem man einen Tropfen auf die heisse Porcellanplatte bringt und einige Federkielspänchen hineinwirft, so färbt sie dieselben *nicht* gelb, woraus ich schliesse, dafs in diesem Salze die Salpetersäure vollständig durch's Kyanol neutralisirt sey.

Der Beweis für die Neutralität dieses Salzes läfst sich auch noch dadurch führen, dafs es auf der 100° C. heissen Porcellanplatte seine Farbe nicht verändert, dagegen sich sogleich *schwärzt*, wenn man etwas freie Salpetersäure hinzubringt.

Im Conflict mit *Salzsäure* und *Kupferoxyd* zeigt das salpetersaure Kyanol ganz eigenthümliche Reactionen. Bestreicht man die 100° C. heisse Porcellanplatte mit einer Auflösung von *salzsaurem* Kupferoxyd, und bringt, nachdem sie eingetrocknet ist, einen Tropfen salpetersaurer Kyanolaufösung darauf, so entsteht *auf der Stelle ein dunkel grünschwärzer Fleck*. Bei Anwendung *salpetersauren* Kupferoxyds ist diefs nur dann der Fall, wenn man gleichzeitig ein *salzsaures* Salz, z. B. *salzsaures* Kyanol bringt. — Hätten wir nicht für letztere Salze hinlänglich genügende Reagentien, so könnte diefs Verhalten einen praktischen Nutzen gewähren.

Erhitzt man salpetersaures Kyanol, mit *salzsauren* Salzen oder auch mit *salzsaurem* Kyanol gemischt, auf der Porcellanplatte bis zu 100° C., so erfolgt keine Zersetzung. Bringt man nun aber irgend ein Kupfersalz hinzu, so entsteht jene oben erwähnte Schwärzung. Höchst geringe Mengen Kupfersalz bewirken noch eine sehr starke Reaction ¹⁾.

- 1) Das vorhin, S. 519, erwähnte Reagens für freie Salpetersäure (Federn) ist noch in vielen anderen Fällen anwendbar, die ich hier nicht alle aufführen mag. So kann man dadurch sehr schnell erfahren, ob eine Salzsäure salpeterhaltig sey. Reine verdünnte Salzsäure färbt die Federkielspänchen auf der heissen Porcel-

Salzsaures Kyanol.

Man übersättigt Salzsäure mit wässrigem Kyanol; dampft ab und krystallisirt. Die Krystalle werden der Sublimation unterworfen, wobei sie anfangs schmelzen, und sich, unter Hinterlassung einer geringen Menge schwarzer Substanz, in Form weißer Dämpfe erheben und an die Gefäßswände ansetzen.

Wenn trockner Kyanoldunst, wie er sich beim vorsichtigen Erhitzen des kleesauren Kyanols entwickelt, mit einem Holzstäbchen in Berührung kommt, das in Salzsäure getaucht worden, so färbt sich dieses Stäbchen gelb und erscheint nach längerer Zeit wie bereift von einem krystallinischen Anflug des gebildeten salzsauren Kyanols.

Das salzsaure Kyanol löst sich sehr leicht in Aether, Alkohol und Wasser. Diese Auflösungen reagiren gegen Fichtenholz und Chlorkalk wie die des schwefel- und salpetersauren Kyanols. Auch wird Lackmus sehr stark geröthet.

Diese Röthung findet aber auch hier unbeschadet der Neutralität statt, wie das Verhalten gegen folgendes Reagens auf freie Salzsäure beweist.

Die große Familie der Rubiaceen charakterisirt sich chemisch durch eine in allen ihren Gattungen und den meisten Species vorkommenden Säure, welche ich *Rubiaceensäure* nenne, und die sich dadurch auszeichnet, daß sie, mit Salzsäure bis zu 100° C. erhitzt, in einen *blau-grün* gefärbten Stoff verwandelt wird. Höchst geringe Mengen Salzsäure reichen hin, auf einer mit Rubiaceen-

lanplatte nicht; setzt man aber höchst kleine Mengen Salpetersäure oder auch nur Salpeter hinzu, so erfolgt die erwähnte Gelbung.

Auch die Neutralität anderer salpetersaurer Salze ist dadurch zu erforschen. So verändert z. B. die salpetersaure Bleioxydauflösung die Farbe der Federkielspänchen bei 100° C. nicht, obwohl diese sehr stark Lackmus röthet.

säure bestrichenen und durch Wasserdampf erhitzten Porcellanplatte blaugrüne Färbungen hervorzurufen, die, wenn man die verdünnte Salzsäure tropfenweis aufbringt, besonders an den Rändern der eingetrockneten Tropfen hervortreten ¹⁾. Solche Färbungen bewirkt nun eine Auflösung des salzsauren Kyanols *nicht*, weshalb ich es für ein neutrales Salz halte.

Für sich in einer Glasröhre erhitzt, ist dieses Salz keiner Veränderung unterworfen. Mengt man es aber mit Salpeter und erhitzt es nun, so *schwärzt es sich sehr schnell* unter Entwicklung eines Geruchs wie beim Sublimiren des Indigs. Da die Schwärzung bei Gegenwart anderer salpetersaurer Salze auch erfolgt, *so kann das salzsaure Kyanol als ein Mittel dienen, höchst geringe Mengen salpetersaurer Salze aufzufinden*. Auch sind die Salzgemische in gleicher Weise auf Salpetersäure zu prüfen, indem andere Salze die Wirkung weder hindern noch ändern. Hievon sind jedoch die reinen und kohlen-sauren Alkalien und die organischen Salze ausgenommen, welche sich in der Hitze verkohlen.

Bei 100° C. wirkt das salzsaure Kyanol nicht auf das salpetersaure. Bringt man aber irgend ein Kupfersalz hinzu, so entsteht sogleich ein *schwarzer Fleck*, wie dieß bereits beim salpetersauren Kyanol angegeben ist. Hieraus erklärt sich nun, warum salzsaures Kyanol mit

- 1) Die hier erwähnte Rubiaceensäure kann man sich aus einer jeden Pflanze der genannten Familie darstellen, die, mit Salzsäure erhitzt, diese blaugrün färbt. Am leichtesten erhält man sie aus der Alizari oder levantischen Krappwurzel. Man übersättigt den kalt bereiteten Aufguss der unverkleinerten Wurzel mit Kalkhydrat, filtrirt, setzt basisch essigsaures Bleioxyd im Ueberschufs hinzu und filtrirt wieder. Das farblose Filtrat, welches man jetzt bekommt, enthält die Rubiaceensäure in Menge. Ein Theil davon wird durch Zusatz von Kalkwasser geschieden, indem Bleioxydhydrat mit rubiaceensaurem Bleioxyd niederfällt. Durch Schwefelwasserstoff trennt man letztere, (Künftig werde ich über diese Säure Ausführliches mittheilen.)

salpetersaurem, nicht aber mit *salzsaurem Kupfer*, wenn sie auf der heißen Porcellanplatte befindlich sind, einen *schwarzen Fleck* hervorbringen. Zu bemerken ist hierbei noch, daß *freie Salzsäure* auf der heißen mit *salpetersaurem Kupfer* bestrichenen Platte einen *dunkelbraunen* Fleck erzeugt, der aber nach dem Erkalten wieder verschwindet. Vom *salpetersauren Kyanol* galt, wie bereits S. 520 angeführt, das Umgekehrte.

Die *Chromsäure* wird durch *salzsaures Kyanol* reducirt. Auf einer heißen, mit doppelt-chromsauren Kali bestrichenen Porcellanplatte bringt ein Tropfen *salzsaure Kyanolauflösung* einen *dunkelschwarzen* Fleck hervor. Drückt man ferner auf Kattun, welcher mit *chromsauren Bleioxyd* gelb gefärbt ist, dasselbe Salz, so entstehen innerhalb zwölf Stunden *grüne* Muster. Diese sind schwarz, wenn die Auflösung des *salzsauren Kyanols* concentrirt war. Beide bleiben durch Spülen in Wasser unverändert.

100 sublimirtes *salzsaures Kyanol* ergaben, durch *salpetersaures Silberoxyd* zerlegt, folgendes Bestandtheilverhältniß:

20,63 Salzsäure

79,37 Kyanol

100,00 *salzsaures Kyanol*.

Kleesaures Kyanol.

Die Darstellung dieses Salzes ist in diesem Bande der *Annalen*, S. 71, angegeben.

Es krystallisirt aus der wässrigen Auflösung in breiten Blättchen, aus der alkoholischen in sternförmigen Gruppen kurzer Spiefschen.

Bei 100° C. ist das *kleesaure Kyanol* unveränderlich. Bei etwas höherer Temperatur dunstet es *Kyanol* aus. Durch Erhitzen in einer Glasröhre entläßt es *Kyanol* und Wasser, und sublimirt als saures Salz von etwas gelblicher Farbe.

Das Neutral- oder Sauerseyn dieses Salzes erforscht man mit Gyps und Zucker. Löst man in 40 Gypsauf-
lösung 1 Zucker auf und bestreicht damit die durch Dampf
geheizte Porcellanplatte, so bringt ein Tropfen wässriger
Kleesäure einen *schwarzen Fleck* hervor. Auf dieselbe
Weise wirkt nun das sublimirte Salz. Das auf nassem
Wege mit Ueberschuß an Kyanol dargestellte dagegen
verändert die Gypszuckerfläche nur in sofern, als eine
schwache Bräunung eintritt.

In Aether, Alkohol und Wasser ist das kleesaure
Kyanol minder leicht löslich als die bereits abgehandel-
ten Kyanolsalze.

Um sich einen Begriff von der Empfindlichkeit der
Kyanolsalze rücksichtlich ihrer Gelbfärbung des Fichten-
holzes zu machen, wird folgender Versuch dienen. Es
wurde

1 Gran krystallisirtes kleesaures Kyanol in

8000 Gran Wasser aufgelöst, und in diese Auflösung
wurden

1000 Gran feine Fichtenholzspäne

gebracht. Sie färbten sich *dunkelgelb*. Da nun ein Qua-
dratfuß solcher Späne nicht mehr als 100 Gran wog,
so macht dies eine Gelbfärbung von 10 Quadratfuß
Späne auf *beiden Seiten* mit 1 kleesaurem Kyanol. Es
ist also, wenn man sich diese 20 Quadratfußfläche mecha-
nisch eintheilt, einleuchtend, daß ich nicht zu viel be-
hauptete, wenn ich S. 66 dies. Bandes sagte, man könne
mittels Fichtenholz noch $\frac{1}{2}$ Milliontheil Kyanol auffinden.

Die großen Schwierigkeiten, die bis dahin noch da-
mit verbunden sind, das Kyanol in größerer Menge dar-
zustellen, sind Schuld daran, wenn im vorliegenden Auf-
satze manche Untersuchung, z. B. die quantitative der
Salze, und die genauere Bestimmung ihrer Krystallform
und ihrer Auflöslichkeit unterblieb.

LXXVI. Ueber die ätherischen Oele; von Hrn.
Couërbe.

(Ann. de chim. et de phys. T. LIII p. 219.)

Da die Elementar-Analyse mehrer ätherischen Oele mir keine einfachen und auf eine wahrscheinliche Theorie zurückführbaren Resultate gaben, so habe ich geglaubt, diese Körper könnten wirklich zusammengesetzt seyn, eine Idee, die ich übrigens schon vor vier Jahren in einer Abhandlung, betitelt: *Réflexions sur le principe volatil des matières organiques*, ausgesprochen habe.

Die Dichtigkeit der Dämpfe dieser Oele, die ich gleichfalls nach Umständen veränderlich fand, hat mich auch in meiner Meinung bestärkt, und von da an habe ich jedes System aufgegeben, um mich der Beobachtung zu widmen. Die Untersuchungen, welche ich bisher angestellt, beweisen auf eine ziemlich deutliche Weise, daß die ätherischen Oele aus einem geruchlosen Oele und aus einer Säure bestehen, welche letztere hauptsächlich dadurch charakterisirt ist, daß sie den Geruch des Oels und seinen scharfen, heißen Geschmack besitzt.

Da ich mich hier nur auf eine Anzeige von meiner Arbeit beschränke, so begnüge ich mich zu sagen, daß man zu diesen Resultaten gelangt, indem man die ätherischen Oele mit ätzenden Alkalien, so wie mit anderen in meiner Abhandlung angegebenen Mitteln behandelt.

Zuweilen erhält man hiebei zwei Säuren, von denen die eine flüssig, die andere fest und krystallisirt ist.

In der Arbeit, welche ich der Academie über diese Körper vorzulegen gedenke, werde ich nicht ermangeln, das farblose Oel und die mit demselben verbundene und durch dasselbe versteckte Säure zu beschreiben, ich werde die ätherischen Oele unter einem neuen Gesichtspunkt betrachten, welcher erlaubt in diesen Körpern eine gewisse, wenn auch sehr kleine Menge Sauerstoff anzuneh-

men. Endlich werde ich zu beweisen suchen, daß die flüssige Base (das geruchlose Oel), welche die riechende Säure verdeckt, bald ein Kohlenwasserstoff, bald ein ternäres Oxyd (ein Kohlenwasserstoffoxyd) ist, welches solcher Abänderungen fähig ist, daß man es in eine Art Aether verwandeln kann.

Alle ätherischen Oele zeigen indess nicht das nämliche Phänomen, erleiden aber nichts destoweniger merkwürdige Abänderungen. So wird das *Cajeputöl*, in welchem ich ein Atom Sauerstoff gefunden habe, immerfort wohlriechender, und erlangt endlich einen dem Kampher so ähnlichen Geruch, daß man es sehr leicht mit diesem verwechseln kann. Diefs kann indess nicht in Erstaunen setzen, da das von mir analysirte Cajeputöl nur dadurch vom Kampher abweicht, daß es ein halbes Atom Sauerstoff mehr als dieser enthält, so daß man es als ein Halb-Oxyd von demselben betrachten könnte. Wahrscheinlich ist es nicht das einzige Oel, welches den sonderbaren und unbekannten Gesetzen der Anomalieen unterworfen ist.

Mehre Chemiker, die vor zwei Monaten bei mir im Laboratorium einige meiner Versuche sahen, unter andern Hr. Bussy, vermochten nicht das von seiner Säure befreite Terpentinöl als solches zu erkennen.

LXXVII. *Zerlegung des Gewürznelkenöls.*

Im Bd. XXIX dies. Annal., S. 87, haben wir die Analyse des Gewürznelkenöls von Hrn. Dumas mitgetheilt; in Bezug darauf halten wir es für nöthig, auch folgende Notiz des Hrn. Prof. Liebig aus den Annalen der Pharmacie, Bd. IX S. 68, hier aufzunehmen.

Hr. Ettling hat sich in meinem Laboratorium vor einigen Monaten mit demselben Oel beschäftigt, welches eigends zu diesem Zwecke aus Gewürznelken durch Destillation im Wasserbade bereitet worden war; es sind seine Resultate, welche ich jetzt mittheilen will.

Dieses Oel, welches Hr. Dumas als eine einfache Verbindung annimmt, ist ein Gemenge von zwei Substanzen, wovon die eine sich mit Basen verbindet, und da-

durch ihre Flüchtigkeit verliert, während die andere davon nicht verändert wird; die Trennung beider ist deshalb leicht, man mischt das rohe Oel mit einer starken kaustischen Kalilauge und destillirt.

Als Product der Destillation geht mit Wasser ein farbloser öliger Körper über, der auf dem Wasser schwimmt und eine große lichtbrechende Kraft besitzt; sein spec. Gewicht ist 0,918 bei 8°. Durch Alkalien, durch Kalium, wird er nicht verändert, er enthält keinen Sauerstoff, siedet bei 142° bis 143°, und ist ein Kohlenwasserstoff, vollkommen gleich zusammengesetzt wie das Terpenthinöl etc.

0,5675 Grm. lieferten 1,814 Grm. Kohlensäure und 0,601 Wasser. Diefs giebt für 100 Theile:

88,38457 Kohlenstoff

11,76689 Wasserstoff

100,15146

entsprechend einer theoretischen Zusammensetzung von C_8H_8 . Dieses Oel mit trockenem salzsaurem Gas in Berührung gebracht, absorbirt davon eine große Menge, ohne eine krystallinische Verbindung zu bilden.

Das bei obenerwähnter Destillation mit Kali in Verbindung gebliebene Oel, das wir seiner Eigenschaften wegen Nelkensäure nennen wollen, erhält man ganz rein, wenn dieser Rückstand mit einem Ueberschuß von Phosphorsäure oder Schwefelsäure vermischt und destillirt wird. Man erhält ein klares farbloses Oel, welches Lackmus röthet und Alkalien vollkommen neutralisirt; mit Barytwasser oder Kali vermischt, verbindet es sich damit sogleich zu weißen krystallinischen, in Wasser auflöslichen Salzen, welche beim Abdampfen eine alkalische Reaction annehmen.

Die Nelkensäure ist schwerer wie Wasser, ihr spec. Gewicht ist 1,079 und sie kocht bei 243°.

0,493 lieferten 1,295 Kohlensäure und 0,330 Wasser. Diefs giebt für 100 Theile:

72,6327 Kohlenstoff

7,4374 Wasserstoff

19,9297 Sauerstoff

entsprechend folgender theoretischen Zusammensetzung:

| | | |
|--------|-----------------|-------------|
| 24 C = | 1834,488 | 72,7486 |
| 30 H = | 187,194 | 7,4233 |
| 5 O = | 500,000 | 19,8281 |
| | <u>2521,682</u> | <u>100.</u> |

Die genaue Bestimmung des Mischungsgewichts der Säure durch die Analyse der Salze ist mit Schwierigkeiten verbunden. Wenn auch die Darstellung derselben ganz leicht ist, so ist es beinahe unmöglich einen Ueberschuß an Säure oder Base zu vermeiden. Das Barytsalz und Bleisalz lassen sich noch am leichtesten darstellen, aber beim Auswaschen ziehen beide Kohlensäure an, und die Analyse wird dadurch unrichtig.

Das direct mit Barytwasser und Nelkensäure dargestellte Salz enthält etwa 83 Proc. Säure, behandelt man es mit Weingeist und dampft die weingeistige Lösung ab, so krystallisirt daraus ein anderes, welches in 100 Theilen nur 68 Säure lieferte.

Mit Bleioxyd bildet die Nelkensäure ebenfalls saure basische und überbasische Salze. Das letztere ist $\frac{1}{3}$ saures Salz, und enthält in 100 Theilen:

62,61 Bleioxyd

37,39 Säure

100,00.

Woraus sich die Zahl 2498,334 als Mischungsgewicht berechnet, was mit obigem nahe übereinstimmt.

Leitet man trocknes Ammoniakgas über Nelkensäure, so verbinden sich beide unter Erwärmung, allein die Säure kann nicht vollständig damit gesättigt werden. In dem Apparate gelinde damit geschmolzen, verliert die Verbindung eine gewisse Menge Ammoniak und es bleibt ein saures Salz zurück. 1,906 Grm. Nelkensäure nehmen 0,093 Grm. Ammoniak auf, beim Erhitzen bis zum Schmelzen gingen 0,022 Grm. hinweg, und bei nochmaligem Durchstreichen hatte diese Quantität im Ganzen 0,079 Ammoniak aufgenommen. Berechnet man darnach das Atomgewicht der Säure, so erhält man die Zahl 5047, genau die doppelte, welche die Rechnung angiebt.

Das rohe Nelkenöl gab durch die Analyse folgende Resultate. 0,5165 lieferten 1,394 Kohlensäure und 0,379 Wasser; in 100 Theilen:

74,6279 Kohlenstoff, 8,1531 Wasserstoff, 17,2189 Sauerstoff, entsprechend $C_{57}H_{75.4}O_{10}$; hievon abgezogen die Nelkensäure $C_{48}H_{60}O_{10}$, bleibt $C_9H_{15.4}$, nahe die Zusammensetzung des flüssigen Kohlenwasserstoffs.